

Résines Césium	PAGE 1
<i>Trucs et Astuces : Cartouches vides, Résine CL</i>	PAGE 2
Agenda	PAGE 4
<i>En Bref: Nouveau produit, Cocktails de scintillation liquide exempts de NPE</i>	PAGE 4



## RESINES CESIUM

TrisKem a ajouté deux nouvelles résines à son catalogue depuis le début de l'année: les résines AMP-PAN et KNiFC-PAN pour la séparation du césium à partir de milieux respectivement acides et neutres. Les résines AMP-PAN et KNiF-PAN ont été développées par le Dr. Šebesta de l'Université Technique (CVUT) de Prague.

De même que la résine MnO<sub>2</sub>-PAN, les résines césium sont basées sur des matériaux inorganiques sous forme de poudres très fines et sélectives incluses dans une matrice organique à base de polyacrylonitrile (PAN) qui améliore les caractéristiques mécaniques de l'ensemble. Les composants actifs, le phosphomolybdate d'ammonium (aussi connu sous le nom d'Ammonium MolybdoPhosphate, AMP) et le potassium nickel hexacyanoferrate(II) (aussi connu sous le nom potassium Nickel FerroCyanate, KNiFC) sont très couramment utilisés.

La résine AMP-PAN utilise les propriétés du phosphomolybdate d'ammonium, un échangeur inorganique d'ions connu pour sa sélectivité accrue pour le Cs, notamment à des concentrations acides élevées, sa cinétique rapide et sa stabilité aux radiations [1].

L'un des problèmes majeurs à l'utilisation de l'AMP est sa structure microcristalline qui a amené à de nombreux travaux pour améliorer sa granulométrie. L'inclusion de l'AMP dans une matrice organique permet de maîtriser la taille des particules, la surface, la porosité, l'hydrophilie, le taux de pontage de la résine ainsi que le pourcentage d'AMP inclus.

Šebesta et Štefula ont montré que l'inclusion de l'AMP dans la matrice organique a peu d'effet d'une part sur la cinétique de fixation du Cs qui reste très rapide, et d'autre part sur la capacité de la résine en Cs [1]. Il a également été démontré que la résine était chimiquement stable sous conditions extrêmes telles que HNO<sub>3</sub> 1M / NaNO<sub>3</sub> 1M ou NaOH 1M / NaNO<sub>3</sub> 1M. Après 1 mois de stockage de la résine dans ces conditions, elle ne montrait aucune altération mécanique et des valeurs de coefficient de partage K<sub>D</sub>, de cinétique de sorption et de capacité stables [2]. La stabilité radiolytique de la résine a été évaluée en l'exposant en solution acide à des doses allant jusqu'à 10<sup>6</sup> Gy. Dans ces conditions aucun changement dans les valeurs de K<sub>D</sub> ou de capacité n'a été observé. (SUITE) PAGE 2

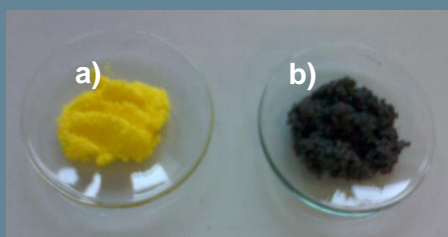


Figure 1 : a) Résine AMP-PAN, b) Résine KNiFC-PAN

## CHERS CLIENTS

La période estivale est pour nous l'occasion de mettre à jour nos équipements de production afin de maintenir la qualité de nos produits et d'améliorer les différents postes de travail qui y sont rattachés, notamment du point de vue ergonomique.

Cette année, nous souhaitons attirer votre attention sur la production de nos colonnes. La production semi-automatisée de nos colonnes a été privilégiée dès la création de TrisKem afin d'assurer un remplissage homogène et reproductible mais aussi pour limiter les troubles musculo-squelettiques de notre équipe de production.

Vous avez pu trouver des bulles sous le fritté supérieur de nos colonnes. Ces bulles sont liées partiellement à la fabrication des colonnes mais surtout au transport. Elles n'impactent en rien la performance du produit et donc vos analyses.

Dans le cas où vous souhaitez éliminer ces bulles, il suffit de retirer le fritté, laisser échapper les bulles, replacer le fritté au-dessus de la résine sans la compacter (cela peut alors réduire le débit) ou le remplacer par un tampon plus adéquat (coton, laine de verre, ...).

Cette information est disponible dans les boîtes de colonnes fabriquées à partir du 15 juillet.

N'hésitez pas à nous contacter si vous avez besoin de plus amples informations. Notre service client est à votre disposition à [contact@triskem.fr](mailto:contact@triskem.fr).

Michaela Langer  
Présidente de TRISKEM



## Trucs et Astuces

### • Cartouches vides

Nous fournissons maintenant des cartouches vides de 2mL et 12mL.



Figure 3: Cartouches vides de 2mL et 12mL.

### • Résine CL

Suite à vos retours, nous affichons maintenant sur les divers emballages de Résine CL que le produit vendu **n'est pas chargé en Ag<sup>+</sup>** et doit être activé avant utilisation. La méthode pour la Résine CL (TKI-CL01-V14) a aussi été mise à jour et est disponible en ligne

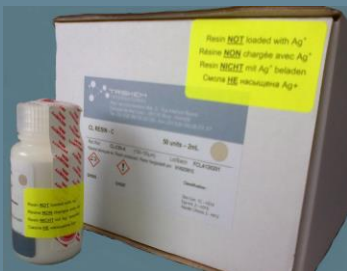
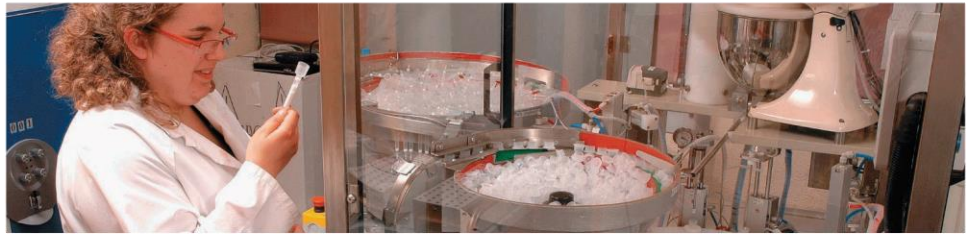


Figure 4: Etiquetage complémentaire sur la gamme des produits Résine CL.



La désorption du césium est possible uniquement en utilisant des solutions de sels d'ammonium concentrées, par exemple, 10 volumes équivalents de lit de résine de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  5M permettent d'éluier 92% de Cs d'une colonne [1] ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  peut aussi être utilisé [3]). Le césium peut aussi être dessorbé en détruisant l'AMP avec une solution alcaline concentrée (telle que  $\text{NaOH}$  5M).

Sa forte sélectivité pour Cs en conditions chimiques extrêmes ou en milieu radioactif fait de la résine AMP-PAN une bonne candidate pour le traitement des déchets liquides radioactifs. Brewer et al. [3] ont testé la décontamination en Cs-137 sur des solutions acides fortement radioactives réelles et simulées contenant de fortes concentrations de potassium et sodium.

Les tests à petite échelle ont été réalisés sur des colonnes de 1,5mL et 2 échantillons : un échantillon simule les déchets de réservoir de stockage (dopé avec  $100 \text{ Bq.mL}^{-1}$  Cs-137), l'autre est un échantillon réel de déchet de réservoir de stockage. Les 2 solutions ont été filtrées puis pompées chacune sur une colonne *via* un système de pompe à un débit de 26 – 27 volumes équivalents de lit de résine par heure (39-40,5 mL/h). Des aliquotes ont été prélevés à intervalles réguliers et analysés en activité de Cs-137. Après les tests, les colonnes d'AMP-PAN ont été rincées avec 35 volumes équivalents de lit de résine (52,5 mL) de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  5M, puis reconditionnées et les effluents ont été percolés une seconde fois sur la résine. Pour l'échantillon réel, une désorption de 0,15% de Cs a été observée après une charge d'échantillon équivalente à 1000 volumes équivalents de lit de résine (1500 mL) lors du premier cycle (ce qui correspond à un facteur de décontamination supérieur à 3000). Lors du second passage sur résine, 0,53% de Cs a été observé après 830 volumes équivalent de lit de résine (1245 mL). Les rendements en césium dans les différents éluats étaient de 87%.

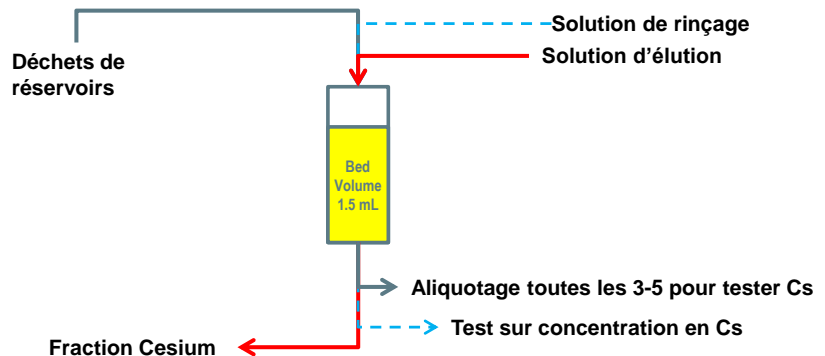


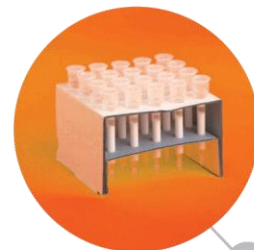
Figure 2: Schéma de test sur la résine AMP-PAN [3].

La robustesse de la résine AMP-PAN par rapport à des concentrations élevées en sels la rend également intéressante pour des applications sur des échantillons de l'environnement, notamment pour l'analyse de Cs-134/7 dans l'eau de mer.

Pike et al. [4] ont utilisé la résine AMP-PAN pour concentrer et purifier Cs dans des échantillons de 20 L d'eau de mer (acidifiés à pH 1-2, et tracés avec du Cs stable pour la détermination du rendement en Cs par ICP-MS). Les auteurs ont utilisé des colonnes de 5mL et travaillé à un débit de  $35 \text{ mL.min}^{-1}$ .

Référence échantillon	Valeur de référence/ $\text{Bq.m}^{-3}$	Valeur expérimentale/ $\text{Bq.m}^{-3}$
WHOI	3.4 +/- 0.4	3,7 +/- 0.2
IAEA-443	340 - 370	369 +/- 8

Tableau 1: Comparaison entre valeurs de référence et valeurs expérimentales, sur échantillons d'eau de mer [4].



Après sorption du Cs, la résine a été rincée et éluée de la colonne avec  $\text{HNO}_3$  0.1M et analysée par spectrométrie gamma. Les rendements en Cs déterminés étaient 93.5% +/- 5.0% (n=55). Les auteurs ont également analysé un standard interne au laboratoire 3 fois (WHOI) et une eau de mer de référence de l'AIEA, dont les résultats sont présentés dans le tableau 1.

Kamenik et al. [5] ont réalisé des expériences sur des échantillons d'eau de mer encore plus importants. Les auteurs ont évalué, en plus de la résine AMP-PAN, l'utilisation de la résine KNiFC-PAN, basée sur le nickel hexacyanoferrate(II) de potassium en inclusion dans une matrice PAN.

Les auteurs ont passé 100 L d'échantillons d'eau de mer acidifiés (dans le cas de la résine KNiFC-PAN, des échantillons d'eau de mer non acidifiés ont aussi été testés) sur des colonnes de 25 mL de résine AMP-PAN ou KNiFC-PAN à des débits allant jusqu'à 300 mL.min<sup>-1</sup>, permettant de réduire le temps de passage sur la résine à moins de 6h. Du césium stable a été ajouté aux échantillons afin de calculer le rendement chimique, par exemple par ICP-MS. Lorsque les échantillons ont fini de passer sur la résine, celle-ci est éluée de la colonne, séchée puis mesurée en spectrométrie gamma sur un détecteur coaxial HPGe d'efficacité relative de 43% pour une géométrie de boîte de Petri. Les rendements chimiques obtenus sont décrits dans le tableau 2. Les rendements sont supérieurs à 88%. La résine KNiFC-PAN présente des rendements un peu plus importants que la résine AMP-PAN pour les échantillons acidifiés d'eau de mer. Les rendements sur résine KNiFC-PAN restent comparables que l'échantillon d'eau de mer soit acidifié ou non.

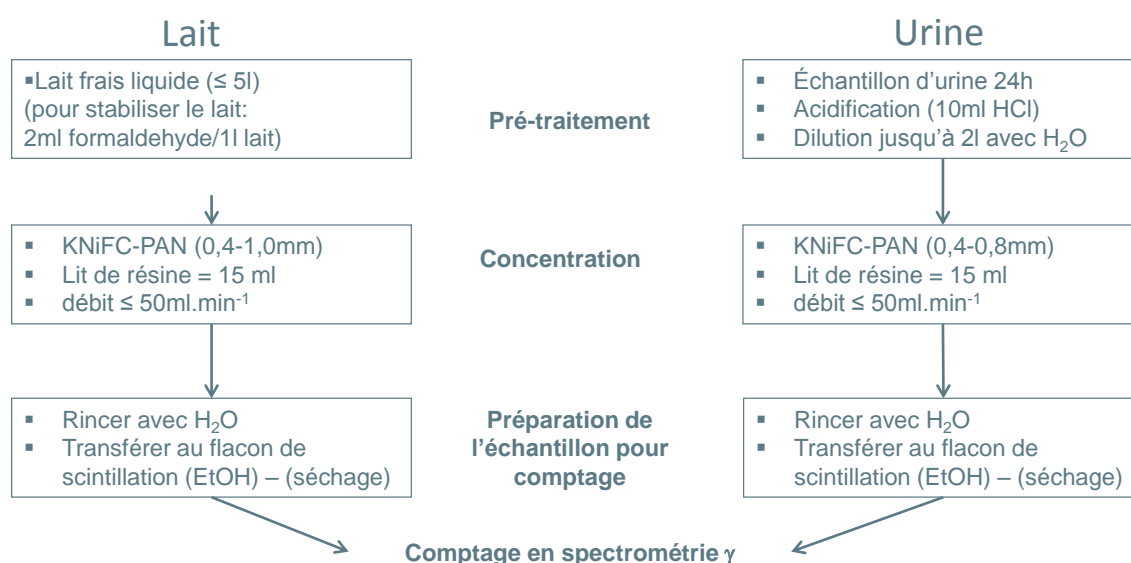
Résine	Matrice	Rendement chimique / %
AMP-PAN	Eau de mer (pH 1)	88,1 +/- 3,3
KNiFC-PAN	Eau de mer (pH 1)	92,9 +/- 1,1
KNiFC-PAN	Eau de mer	90,2 +/- 2,7

**Table 2: Comparaison des rendements chimiques obtenus sur des échantillons de 100L d'eau de mer sur résines AMP-PAN et KNiFC-PAN [5].**

Des débits supérieurs à 300mL.min<sup>-1</sup> ont été testés pour des échantillons d'eau de mer non acidifiés sur la résine KNiFC-PAN. A un débit de 470 mL.min<sup>-1</sup> le rendement en césium reste supérieur à 85%.

Les auteurs ont calculé l'activité minimum détectable (AMD) pour des échantillons de 100 L, comptage de 50 -70h pour un rendement moyen. Ils ont obtenu respectivement une AMD de 0.15 Bq.m<sup>-3</sup> en Cs-137 et 0.18 Bq.m<sup>-3</sup> en Cs-134.

La résine KNiFC-PAN a aussi été utilisée pour la détermination des isotopes du Césium dans le lait [6] et l'urine [7]. Le schéma de la procédure est décrit dans la figure 5. Le rendement chimique en césium est d'environ 95% pour les échantillons d'urine et de lait. Pour le lait, l'activité minimum détectable obtenue était de 2mBq.l<sup>-1</sup> pour <sup>137</sup>Cs dans 5 litres d'échantillon de lait (détecteur HPGe, efficacité relative 140%, temps de comptage 600000 s,  $\rho = 1\text{g.cm}^{-3}$ ).



**Figure 5: Schéma de séparation du césium dans les échantillons de lait et d'urine.**

L'échangeur d'ions AMP est aussi utilisé pour la séparation du Rb d'autres alcalins en milieux acides [8, 9].





## AGENDA

Nous participons aux conférences suivantes et nous serons très heureux d'échanger avec vous à ces occasions!

° 8<sup>th</sup> LSC Anwendertreffen, 30/09 – 01/10/13, Tübingen (Germany)

[www.uni-tuebingen.de/einrichtungen/zentrale-einrichtungen/isotopenlabor-strahlenschutz/veranstaltungen.html](http://www.uni-tuebingen.de/einrichtungen/zentrale-einrichtungen/isotopenlabor-strahlenschutz/veranstaltungen.html)

° NKS Workshop on Radioanalytical Chemistry, 02/09 – 06/09/13, Roskilde (Denmark)

[http://www.nks.org/en/seminars/upcoming\\_seminars/nks-b\\_radioanalysis.htm](http://www.nks.org/en/seminars/upcoming_seminars/nks-b_radioanalysis.htm)

° Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry - APSORC 2013 22/09-27/09/13, Kanazawa (Japan)  
[www.radiochem.org/apsorc13/](http://www.radiochem.org/apsorc13/)

° Russian-Nordic Symposium on Radiochemistry, 21/10 – 24/10/13, Moscow (Russia), <http://rnsr.org/>

Visitez notre site web pour la mise à jour des conférences auxquelles nous participons  
[www.triskem-international.com](http://www.triskem-international.com)



Figure 6: Unités de filtration équipées de filtres Resolve® (Réf RF-DF25-25PP01).



## Bibliographie

- (1) Sebesta F, Stefula V (1990) Composite ion exchanger with ammonium molybdophosphate and its properties. J Radioanal Nucl Chem 140(1):15 - 21
- (2) John et al. (1999) Application of new inorganic-organic composite absorbers with polyacrylonitril binding matrix for separation of radionuclides from liquid radioactive wastes. Choppin and Khankhasayev (eds.) Chemical separation technologies and related methods of nuclear waste management, 155 - 168
- (3) Brewer et al. (1999) AMP-PAN column tests for the removal of Cs-137 from actual and simulated INEEL high-activity wastes. Czechoslov J Phys 49(S1):959-964
- (4) Pike et al. (2012) Extraction of cesium in seawater off Japan using AMP-PAN resin and quantification via gamma spectroscopy and inductively coupled mass spectrometry. Radioanal Nucl Chem. DOI 10.1007/s10967-012-2014-5
- (5) Kamenik et al. (2012) Fast concentration of dissolved forms of cesium radioisotopes from large seawater samples. J Radioanal Nucl Chem. DOI 10.1007/s10967-012-2007-4
- (6) Kamenik J et al. (2009) Long term monitoring of Cs-137 in foodstuffs in the Czech Republic. Appl Radiat Isot 67(5):974-977
- (7) Bartuskova et al. (2007) Ingestion doses for a group with higher intake of Cs-137. In: IRPA regional congress for Central and Eastern Europe, Brasov, Romania
- (8) Coetze CJ : The separation of a sodium-rubidium mixture on an ion exchanger. (1972) J Chem Edu 49(1): 33
- (9) Smit, J van R, Robb W, Jacobs JJ: Cation exchange on ammonium molybdophosphate—I: The alkali metals (1959) J Inorg Nucl Chem, 12(1-2): 104-112

## En Bref:

### Nouveau produit

Une nouvelle référence vient compléter notre catalogue: des unités de filtration qui s'adaptent sur notre boîte à vide et permettant la préparation de sources alpha par micro-précipitation. Les unités de filtration (Réf RF-DF25-25PP01) sont livrées avec un filtre Resolve® monté dans chaque entonnoir et prêt à l'emploi (voir Fig. 6).

Les unités de filtration ont été réalisées de façon à optimiser le rendement des analytes et la résolution lors du comptage notamment avec le filtre Resolve®. Lorsque la micro-précipitation est terminée et que le réservoir est retiré, une encoche sur la partie basse du système permet de retirer le filtre plus aisément avec une pince pour le monter sur un support rigide pour le comptage.

### Cocktails de scintillation liquide exempts de NPE

Les éthoxylates de nonylphénol (NPEs) sont utilisés comme surfactants dans les cocktails de scintillation liquides mais étaient aussi largement utilisés dans les industries des détergents, du textile, ... La directive européenne 2003/53/CE interdit l'utilisation de ces composés à plus de 0,1% en masse dans ces industries car ils sont toxiques à long terme pour les organismes aquatiques et peu biodégradables. Les industries concernées ont donc changé de réactifs. Bien que l'utilisation de NPEs dans les cocktails scintillants ne soit pas concernée par la directive 2003/53/CE, l'approvisionnement de ces réactifs peut devenir problématique dans les prochaines années. **Meridian Biotechnologies Ltd, producteur de cocktails scintillants distribués par Triskem**, a déjà fait le pas vers des cocktails de scintillation liquide de nouvelle génération exempts de NPEs avec leur ligne de cocktails de scintillation liquide ProSafe. Pour plus d'information, n'hésitez pas à visiter notre site web ou à nous contacter.